

**DELPHION**

No active trail

Select CR

View PDF

**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**

Log Out Work Files Saved Searches

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

**Derwent Record**

✉ Email to

View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)

Derwent Title: **Improved treatment of spent electric batteries to recover valuable elements by alkaline washing and ultrasound assisted sulfuric acid leaching in the presence of a reducing agent**

Original Title: ☒ **FR2827710A1: PERFECTIONNEMENT APORTE AU TRAITEMENT DES PILES ELECTRIQUES USAGEES PAR VOIE HYDROMETALLURGIQUE**

Assignee: **RECUPYL SA** Non-standard company

Inventor: **TEDJAR F;**

Accession/Update: **2003-186507 / 200459**

IPC Code: **H01M 6/52 ; H01M 10/54 ;**

Derwent Classes: **L03; M25; X16;**

Manual Codes: **L03-E06(Reclamation and disposal) , M25-E02(Working up scrap, flue dust or slag) , X16-M(Battery materials recovery)**

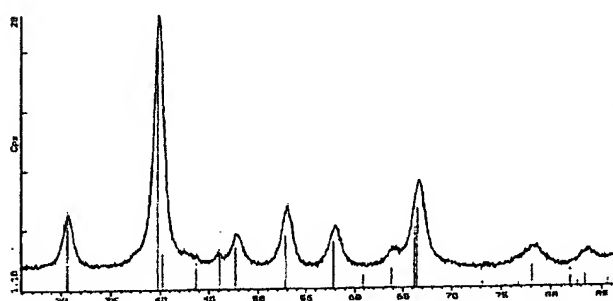
Derwent Abstract: ( **FR2827710A**) **Novelty** - Method for treating spent electric batteries consists of subjecting part exiting from crushing operation after magnetic separation or from thermal treatment, to an alkaline wash, sulfuric acid leaching assisted by ultrasound, purification separating mercury in solution, elimination of other heavy metals and separation of zinc and manganese that are recovered in the form of basic or neutral salts.

**Detailed Description** - A method for the treatment of spent electric batteries to recuperate valuable elements consists of subjecting the part exiting from a crushing operation after magnetic separation or from a thermal treatment, to:  
 (a) an alkaline wash to eliminate soluble salts by an attrition operation;  
 (b) a sulfuric acid leaching assisted by an ultrasound wave in the presence of a reducing agent;  
 (c) a purification separating mercury in solution;  
 (d) an elimination of the other heavy metals;  
 (e) a separation of the zinc and manganese that are recovered in the form of basic or neutral salts.

**Use** - The method is used for the treatment of spent electric batteries to recuperate reusable elements, notably for the recycling of such elements from lead and nickel-cadmium batteries.

**Advantage** - The method allows the recovery of reusable elements from spent electric batteries whilst protecting the environment without pollution transfer, without the need for calcination and that is applicable for a mixture of unsorted batteries with different compositions. The use of ultrasound during the leaching operation improves the extraction of mercury due to the phenomenon of micro-cavitation and thermal microscopy generated by the ultrasound wave

Images:



Description of Drawing(s) - The drawing shows a graph from X-ray diffraction analysis

used to control the purity of the manganese carbonate produced.

Dwg.1/5

Family:

| PDF Patent   | Pub. Date  | Derwent Update | Pages | Language | IPC Code   |
|--|------------|----------------|-------|----------|------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> <a href="#">FR2827710A1</a> *  | 2003-01-24 | 200319         | 15    | French   | H01M 6/52  |
| Local appls.: <a href="#">FR2001000009791</a> Filed:2001-07-23 (2001FR-0009791)  |            |                |       |          |            |
| <input checked="" type="checkbox"/> <a href="#">EP1454376A2</a> =  | 2004-09-08 | 200459         |       | French   | H01M 10/54 |
| Des. States: (R) AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR   |            |                |       |          |            |
| Local appls.: Based on <a href="#">WO03021708</a> (WO2003021708)<br><a href="#">WO2002FR0000522</a> Filed:2002-07-16 (2002WO-FR02522)<br><a href="#">EP2002000770030</a> Filed:2002-07-16 (2002EP-0770030) |            |                |       |          |            |
| <input checked="" type="checkbox"/> <a href="#">WO03021708A2</a> =   | 2003-03-13 | 200328         | 13    | French   | H01M 10/54 |
| Des. States: (N) CA CN HU JP PL US<br>(R) AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE SK TR   |            |                |       |          |            |
| Local appls.: <a href="#">WO2002FR0000522</a> Filed:2002-07-16 (2002WO-FR02522)  |            |                |       |          |            |

INPADOC Legal Status: None

Priority Number:

| Application Number              | Filed      | Original Title  |
|---------------------------------|------------|---|
| <a href="#">FR2001000009791</a> | 2001-07-23 | PERFECTIONNEMENT APORTE AU<br>TRAITEMENT DES PILES ELECTRIQUES<br>USAGEES PAR VOIE HYDROMETALLURGIQUE |

Title Terms: IMPROVE TREAT SPENT ELECTRIC BATTERY RECOVER VALUABLE ELEMENT  
ALKALINE WASHING ULTRASONIC ASSIST SULPHURIC ACID LEACH PRESENCE  
REDUCE AGENT

Pricing Current charges

|                          |   |
|--------------------------|---|
| <b>Derwent Searches:</b> | <a href="#">Boolean</a>   <a href="#">Accession/Number</a>   <a href="#">Advanced</a> |
|--------------------------|---|

Data copyright Thomson Derwent 2003

**THOMSON**  
★

Copyright © 1997-2006 The Thomson

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) |

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 827 710**

②① N° d'enregistrement national : **01 09791**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : H 01 M 6/52

①②

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 23.07.01.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : *RECUPYL SA Société anonyme —*  
FR.

⑦② Inventeur(s) : TEDJAR FAROUK.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 24.01.03 Bulletin 03/04.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du*  
*présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ **PERFECTIONNEMENT APORTE AU TRAITEMENT DES PILES ELECTRIQUES USAGEES PAR VOIE  
HYDROMETALLURGIQUE.**

⑤⑦ Procédé de traitement de piles électriques usagées  
en vue de la récupération des éléments valorisables, grâce  
à l'association d'un lavage alcalin en vue d'éliminer les sels  
solubles et notamment les chlorures par une opération d'at-  
trition, une lixiviation par l'acide sulfurique assistée par une  
onde ultra sonore en présence d'un agent réducteur.

La solution issue de ce traitement est purifiée en deux  
étapes pour séparer le mercure dans un premier temps puis  
autres métaux lourds.

La solution ainsi purifiée est traitée en vue de la sépara-  
tion entre le zinc et le manganèse qui sont respectivement  
récupérés sous forme d'un sel neutre ou basique de zinc et  
de carbonate de manganèse.

Le carbonate de manganèse est valorisable en l'état.  
Dans un mode d'application de la présente invention il sert  
de produit de départ pour la préparation de sulfate de man-  
ganèse. Dans un autre mode d'application ce sulfate de  
manganèse sert à la fabrication de dioxyde de manganèse  
électroactif pour la fabrication des cathodes de piles Leclan-  
ché salines et alcalines.

FR 2 827 710 - A1



La présente invention est un perfectionnement apporté au brevet EP 0620 607 B1 (RECUPYL SA) qui concerne un procédé de traitement hydrométallurgique de piles usagées permettant la récupération des éléments valorisables.

5

Dans les déchets urbains, les piles et batteries électriques sont reconnues comme sources de produits toxiques nécessitant un traitement particulier. Le recyclage des différentes batteries au plomb et au nickel-cadmium est effectué depuis longtemps et conduit au recyclage du plomb et du nickel réutilisable notamment dans les fonderies de seconde fusion.

10

Le traitement des piles est plus complexe, du fait que leur composition et leur forme sont très variées. Plusieurs procédés ont été proposés.

15

EP-A-409792 décrit un procédé de production simultanée de dioxyde de manganèse et de zinc par électrolyse de la solution obtenue en traitant par un solvant acide contenant de l'acide tétra fluoroborique, des composés tels que des oxydes de manganèse ou de zinc, des halogénures de zinc ou du zinc métallique, ce procédé pouvant être appliqué au traitement de piles usagées ayant subi une calcination à 550°C en atmosphère inerte.

20

JP-60096734 décrit un procédé de traitement pour la récupération d'éléments valorisables à partir de piles usagées, dans lequel les piles sont d'abord broyées, puis chauffées à 500°C et ensuite soumises à un traitement chloro-ammoniacal, puis calcinées. Ces procédés nécessitent toutefois une étape de calcination qui rend les opérations longues et coûteuses. Généralement les procédés de traitement thermique ou pyrométallurgique opèrent à des températures comprises

25

entre 600 et 750°C pour récupérer le mercure. Des températures de 1500°C sont même signalées. Ces procédés thermiques, calés sur la récupération quantitative du mercure sont appelés à devenir, à terme, obsolètes. En outre la composition très complexe des lots de piles conduit à des problèmes de qualité de matériaux élaborés. En particulier les ferromanganèses sont pollués par du cuivre. Enfin l'utilisation de chlorures limite considérablement le champ de

30

valorisation des produits sortants.

Les procédés hydrométallurgiques sont plus adaptés au traitement sans transfert de pollution et à une meilleure valorisation des matériaux contenus dans les matrices de piles.

35

Il est important de noter que les composants majoritaires des piles sont fabriqués par voie hydrométallurgique (électrolyse du zinc et préparation chimique ou électrochimique du dioxyde de manganèse). Ces voies évoluent en milieu acide et fonctionnent depuis de nombreuses années à l'échelle industrielle sur des quantités s'exprimant en dizaine de milliers de tonnes.

40

Il est évident que la voie acide permet d'accéder à toute impureté présente dans les piles. Des filières alcalines sont à proscrire dans la mesure où seul le zinc est soluble en milieu alcalin. Cette solubilité est toutefois atteinte pour des concentrations élevées en réactifs basiques et à une température supérieure à 95°C.

45

Le traitement alcalin permet d'atteindre le zinc mais laisse la masse cathodique quasiment intacte dans la mesure où les espèces du manganèse de valence (II), le mercure et les hydroxydes de mercure, d'indium, de nickel ou de cadmium sont très peu solubles en milieu basique. Seule une nouvelle attaque acide réductrice analogue à celle décrite dans EP 0 620 607 B1 (RECUPYL SA) permettrait d'atteindre la totalité des composés.

Mais cette nouvelle attaque, si elle venait à être effectuée à la suite d'un procédé alcalin, exigerait des quantités de réactifs très importantes en raison de la nécessité de neutraliser la masse noire, gorgée d'un réactif fortement basique (de la soude par exemple).

- 5 Cette neutralisation suivie d'une dissolution acide réductrice pour attaquer les composés bi et trivalents du manganèse s'accompagne de production de grandes quantités de sels de sodium dont l'élimination ou la valorisation est déjà problématique dans d'autres domaines de traitement de déchets.
- 10 Le présente perfectionnement répond d'une manière favorable à tous ces inconvénients et grâce à un procédé qui répond à une double préoccupation :
- protection de l'environnement sans transfert de pollution,
  - récupération d'éléments valorisables à partir de piles usagées, ne nécessitant pas de calcination et applicable à un mélange non trié de piles ayant des compositions différentes.
- 15 Les différents modes d'attaque directe soit acide soit basique sans réduction des oxydes de manganèse laissent un résidu encore chargé en mercure.  
L'utilisation d'un dispositif comprenant un oscillateur à ultrason ou « sonotrode » immergé dans le réacteur, permet de palier aux inconvénients cités.
- 20 L'utilisation d'ultrasons durant la réaction de lixiviation permet d'accroître le taux d'extraction du mercure grâce aux phénomènes de micro cavitations et d'effets thermiques microscopiques générés par l'onde ultrasonore.
- 25 Quelque soit l'acide utilisé, l'attaque des piles conduit, à une solution mixte de zinc et de manganèse.
- 30 Seule une électrolyse comme décrite dans EP 0 620 607 B1 RECUPYL permet actuellement de séparer efficacement entre le zinc et le manganèse qui est alors obtenu soit sous forme de dioxyde de manganèse soit sous forme de manganèse selon la configuration de la cellule et selon le pH de la solution.
- 35 Ces installations exigent une technicité élevée et un investissement conséquent qui se justifie surtout pour des tonnages importants à l'entrée.
- 40 Afin de palier à cet inconvénient et de pouvoir proposer un procédé mis en œuvre au moyen d'un investissement économiquement acceptable quelle que soit la capacité installée, la présente invention offre une alternative qui consiste en une séparation entre le zinc et le manganèse et une valorisation sous forme de produits de large utilisation.
- 45 Par cette technologie, il est possible de répondre au principe de proximité en permettant l'émergence d'installations de faible capacité qui restent toutefois rentables par la valorisation des produits sortants vers des marchés traditionnels bien établis.
- 45 Description du perfectionnement apporté :**
- Le procédé de traitement de piles usagées de la présente invention est un procédé dans lequel on soumet les piles usagées à un traitement mécanique en vue de disloquer les enveloppes des piles, puis à un tri magnétique en vue de séparer les métaux ferreux des métaux non ferreux Hg, Mn,

Zn, Cd et Ni, puis on soumet la fraction débarrassée des métaux ferreux à un lavage en vue de dissoudre les sels solubles.

5 Le broyage est effectué dans un broyeur à disques dentés, de préférence à froid sous un courant d'air enrichi d'azote gazeux froid. Le broyage provoque la dislocation de l'enveloppe métallique des piles et la réduction des tôles ferreuses à des tailles compatibles avec les opérations ultérieures.

10 La charge obtenue après broyage est passée sur un crible de maille égale à 3 mm. La fraction composant le refus est soumise à un premier tri magnétique au moyen d'une poulie magnétique à aimant en ferrites pour séparer la fraction ferreuse du refus. La seconde fraction de ce refus se compose alors de papier et plastique. La partie fine (donc passant au crible) est soumise à un second traitement magnétique sur un tambour magnétique à aimants en terres rares pour récupérer les fines ferreuses. L'ensemble de l'installation mécanique est en dépression et relié à  
15 un système de traitement des gaz et poussières.

Les charges minérales fines obtenues après séparation magnétique et criblage renferment les oxydes et métaux non-ferreux ainsi que l'électrolyte, principalement sous forme de potasse, de chlorure de zinc et d'ammonium.

20 La suite des opérations décrites dans la présente invention peut être indifféremment effectuées sur une charge provenant d'un broyage ou sur une charge issue d'un traitement thermique des piles.

Pour extraire efficacement les électrolytes, une opération de lessivage s'avère nécessaire. Cette opération de lessivage revêt une importance capitale dans la mesure où elle permet :

- 25 - d'accélérer la dissolution des sels solubles,  
- de révéler les fractions métalliques qui sont masquées par les oxydes absorbés en surface.  
Cette opération peut avantageusement être effectuée dans un réacteur d'attrition.

30 Dans ce cas l'énergie nécessaire à la désorption des particules fines est apportée par un agitateur à plusieurs pales et dont l'orientation permet le renversement du courant de la solution liquide-solide en suspension ou pulpe. L'association du nombre de mobiles d'agitation et de la forme de la cuve de réaction permet d'optimiser l'attrition. Dans notre cas une cuve octogonale permet de contrôler l'efficacité de cette opération.

35 Le frottement intensif des particules entre elles selon une turbulence contrôlée permet de détacher au mieux les fractions les plus fines et les sels absorbés sur les grosses particules. Pour optimiser cette friction de particule, il est nécessaire d'ajuster la concentration de la solution.

Le rapport solide/liquide est judicieusement choisi pour permettre cette friction convenable entre les particules solides tout en offrant un volume suffisamment pour assurer la pré-dissolution des fractions solubles.

40 Après l'opération d'attrition, la charge est alors suffisamment diluée pour achever la dissolution des sels, mettre en suspension les particules très fines et assurer une densité de pulpe adaptée à une classification hydraulique. Après filtration, on soumet les boues minérales denses à une lixiviation par l'acide sulfurique conduisant à la mise en solution des composants des électrodes  
45 des piles broyées. La réaction est assez exothermique et maintient une température adaptée au processus réactionnel.

Cette étape est caractérisée en ce que :

- l'attaque est effectuée au moyen d'acide sulfurique concentré à un pH suffisamment bas pour dissoudre la majorité des métaux composant le mélange de piles. Cette étape concerne les métaux divalents et le manganèse réduit et sous forme divalente.

5 • Afin de passer en solution le manganèse de valence III et IV, cette dissolution acide est effectuée en présence de tout agent réducteur vis à vis du dioxyde de manganèse dans l'échelle des potentiels d'oxydo-réduction. Ce réducteur est avantageusement choisi parmi l'eau oxygénée, la grenaille d'acier, la limaille de fer ou le sulfate de fer ferreux. Cette opération permet de récupérer l'intégralité du manganèse mis en œuvre dans les piles.

10 • l'extraction du mercure emprisonné dans la masse noire et dans le zinc sous forme d'amalgame est augmentée grâce à l'action d'une onde ultrasonore générée par une sonde appelée "sonotrode" immergée dans le bain de lixiviation.

15 Après séparation des résidus carbonés insolubles en milieu acide, la solution claire est soumise à un traitement de purification qui comprend :

- l'élimination des composés du mercure effectuée :
  - ♦ dans un premier mode d'application par un réactif collecteur sélectif de ce métal qui est le 2,5 dimercapto thia diazol
  - ♦ dans un second mode d'application par cémentation à la poudre de zinc à température ambiante.

20 • l'élimination des métaux plus électropositifs que le zinc (notamment cuivre, nickel, plomb, cadmium et indium) effectuée par cémentation à chaud au moyen de poudre de zinc

La solution de sulfate mixte ainsi obtenue est neutralisée au moyen de carbonate ammonique en présence d'ammoniaque. Les concentrations des composés sont en relation stœchiométrique avec les teneurs initiales en ions zinc et manganèse présents dans la solution.

30 Le pouvoir complexant des ions ammonium permet de masquer le zinc qui reste en solution et de précipiter le manganèse sous forme de carbonate.

35 Le carbonate de manganèse est filtré, rincé et séché. Le contrôle de sa pureté par analyse et par diffraction des rayons X (figure 1) montre que la phase est pure et qu'il n'y a pas de contamination par du sulfate de manganèse, du sulfate de zinc ou des oxydes de manganèse de valences supérieures (qui ont tendance à se former lors du séchage). La précipitation chimique a permis la production de carbonate de manganèse mono disperse avec une granulométrie assez homogène et des formes de grains relativement sphériques comme le montre la figure 2.

40 Dans un autre mode de valorisation, le carbonate de manganèse est mis en contact avec l'acide approprié pour produire le sel correspondant.

45 Un exemple d'application sans que cela soit exhaustif, consiste à dissoudre le carbonate de manganèse au moyen d'acide sulfurique pour produire du sulfate de manganèse en solution. Outre les applications traditionnelles de ce sulfate, il sert également de solution de départ pour l'obtention électrochimique de dioxyde de manganèse de structure adaptée à son utilisation comme matériaux cathodique dans les piles salines et alcalines. Le produit obtenu par oxydation anodique de la solution de  $\text{MnSO}_4$  sous  $20 \text{ mA/cm}^2$  et à  $90^\circ\text{C}$  s'indexe parfaitement comme un

50 dioxyde type nsutite  $\gamma\text{MnO}_2$  (figure 3).

Dans un autre mode de mise en œuvre de la présente invention, la solution de zinc est soumise à un chauffage suffisant pour permettre la libération de l'ammoniac gazeux qui est récupéré et réutilisé dans le procédé. Le zinc restant sous forme d'un sel pur car exempt de manganèse et de métaux lourds.

5

Un mode de mise en œuvre de la présente invention qui concerne la solution de zinc consiste à neutraliser la présente solution au moyen de gaz carbonique. Ce barbotage jusqu'à pH 7,3 conduit à la formation d'un précipité de carbonate de zinc dans la composition est celle d'une hydrozincite (figure 4).

10

Un traitement thermique de l'hydrozincite conduit à la formation d'un oxyde de zinc blanc, pur et parfaitement cristallisé comme le montre son spectre de diffraction aux rayons X reporté sur la figure 5.

(e)



## REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé de traitement de piles électriques usagées en vue de la récupération des éléments valorisables, caractérisé en ce que la fraction issue d'un broyage après séparation magnétique des fractions métalliques ou d'un traitement thermique quelconque est soumise à :
  - un lavage alcalin en vue d'éliminer les sels solubles par une opération d'attrition,
  - 10 • une lixiviation par l'acide sulfurique assistée par une onde ultra sonore en présence d'un agent réducteur.
  - une purification séparée du mercure en solution
  - une élimination des autres métaux lourds
  - une séparation entre le zinc et le manganèse qui sont récupérés sous forme de sels basiques ou neutres.
- 15 2. Procédé, selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent réducteur est choisi avantageusement parmi l'eau oxygénée ou les composés à base de fer comme la grenaille d'acier, la limaille de fer ou le sulfate ferreux.
- 20 3. Procédé, selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mercure est récupéré d'une manière sélective en milieu acide et indépendamment des autres métaux, au moyen du 2,5 dimercapto thiadiazole ou de poudre de zinc à température ambiante.
- 25 4. Procédé, selon la revendication 1, caractérisé en ce que les autres métaux lourds sont séparés par une opération de cémentation à chaud au moyen de poudre de zinc.
- 30 5. Procédé, selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution issue de la lixiviation acide et des deux étapes de purification est traitée au moyen d'un mélange de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque.
- 35 6. Procédé, selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le manganèse est séparé sous forme de carbonate de manganèse ayant une faible teneur en zinc et exempt d'autres sels ou oxydes de manganèse.
- 40 7. Procédé, selon les revendications 7, caractérisé en ce que le zinc est séparé sous forme d'un complexe soluble de zinc ammoniac ayant une très faible teneur en manganèse.
8. Procédé, selon la revendication 1 à 5, caractérisé en ce que le complexe soluble de zinc ammoniac est soumis à un chauffage suffisant pour permettre le départ de l'ammoniac gazeux et laissant un sel de zinc pur.
- 45 9. Procédé, selon la revendication 7, caractérisé en ce que le complexe soluble de zinc ammoniac est soumis à une neutralisation au moyen de gaz carbonique pour précipiter le zinc sous forme d'hydrozincite.
10. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le carbonate de manganèse obtenu est mis en solution au moyen d'acide sulfurique afin d'être utilisé en l'état.

2827710

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le sulfate de manganèse est converti par oxydation anodique en dioxyde de manganèse type gamma-MnO<sub>2</sub> au moyen d'une électrolyse.

2827710

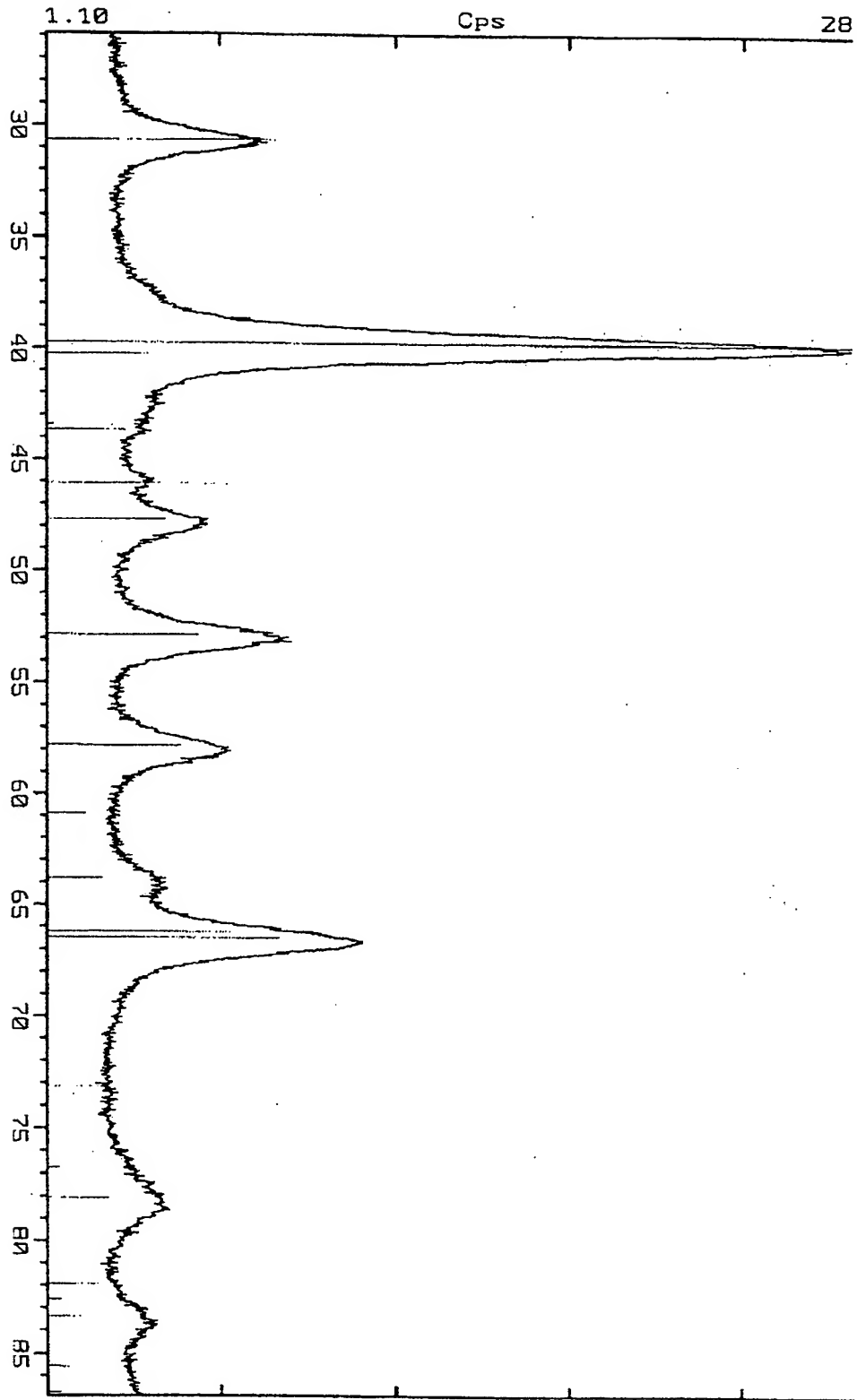


Figure 1 / 5

2827710

Figure 2/5

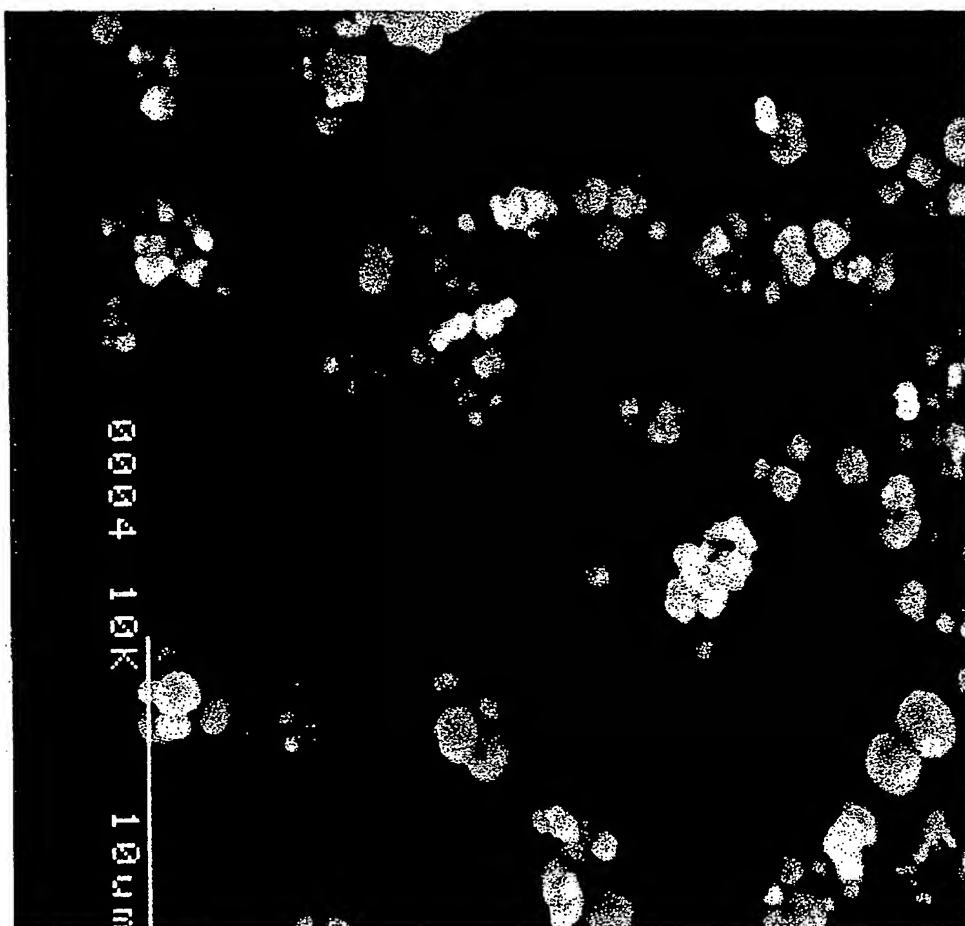
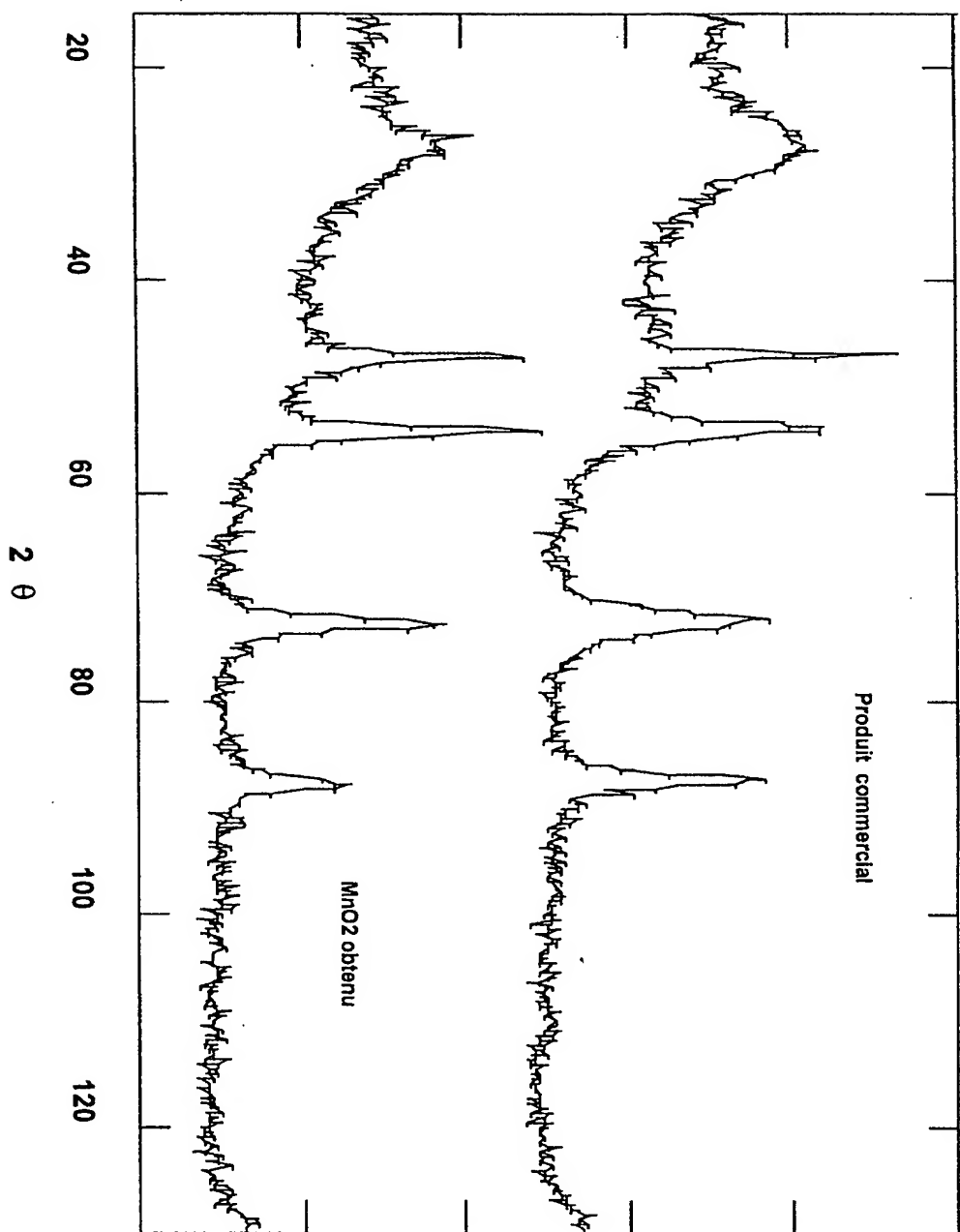


Figure 3 / 5



2827710

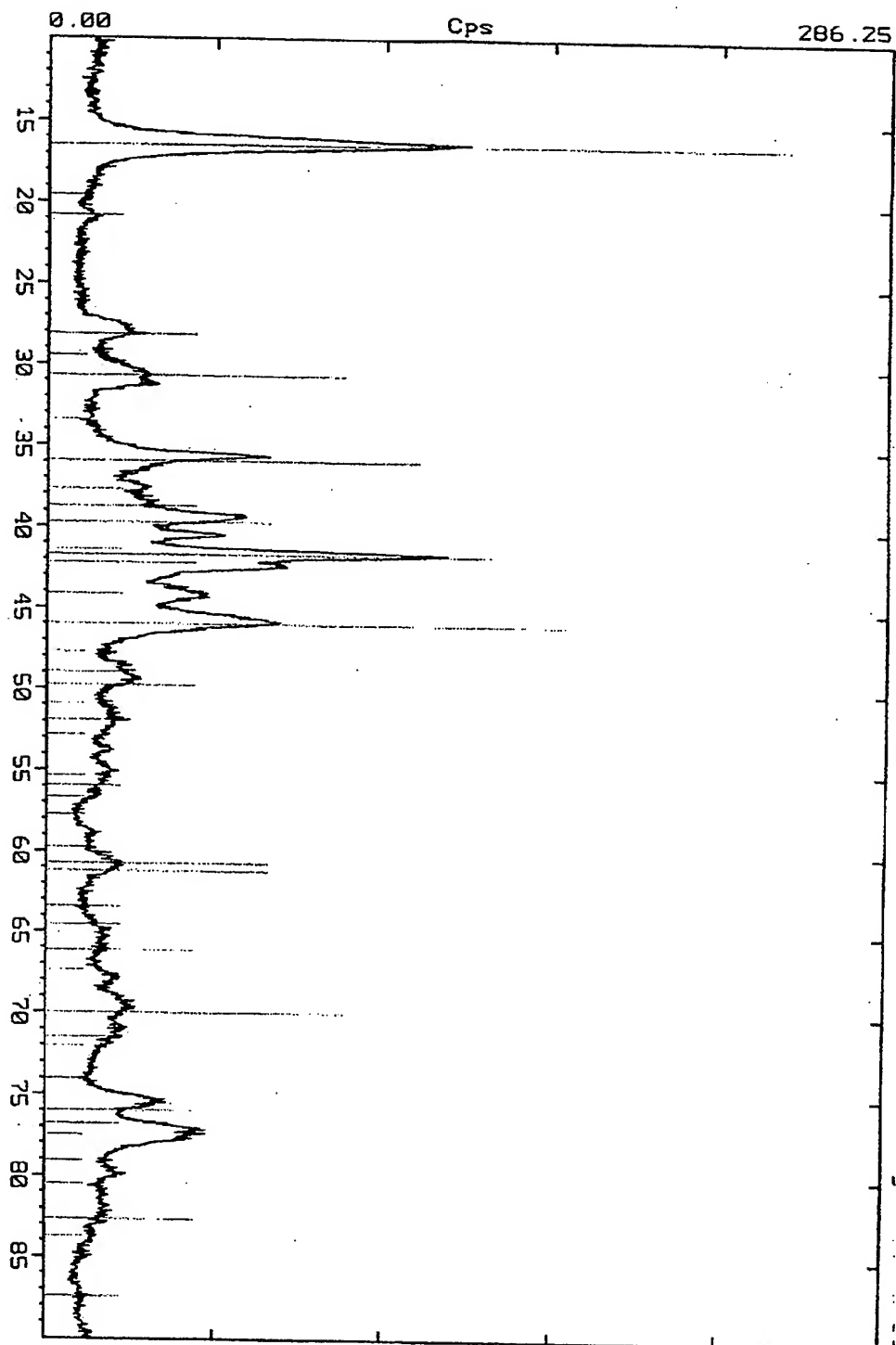


Figure 4 / 5

2827710

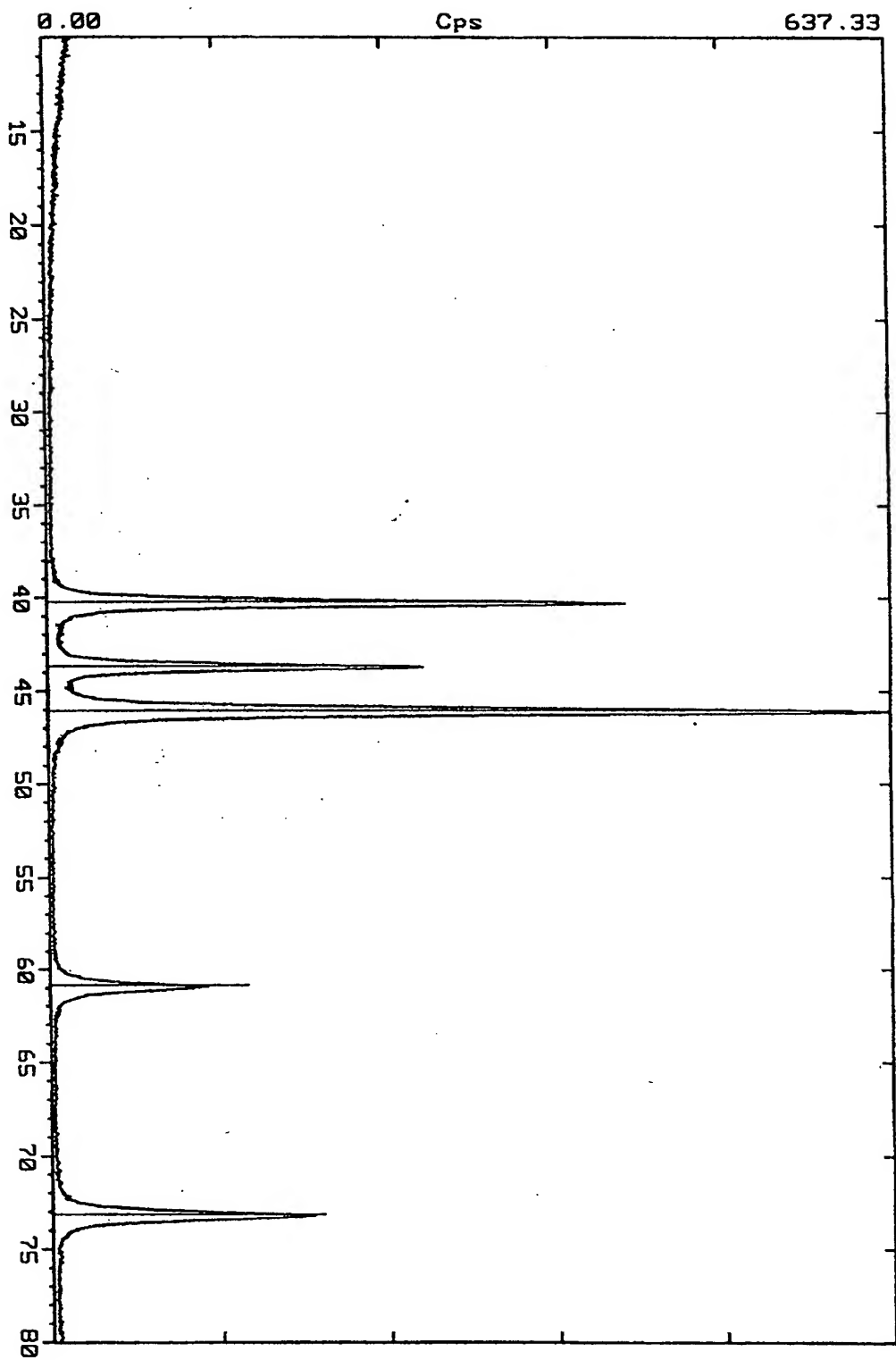


Figure 5 / 5



2827710

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement  
nationalFA 605704  
FR 0109791

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS  |  | Revendication(s)<br>concernée(s)   | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI                  |
|--|--|--|--|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes   |  |  |
| A  | EP 0 652 603 A (GEWERK KERAMCHEMIE)<br>10 mai 1995 (1995-05-10)<br>* colonne 1, ligne 50 - colonne 2, ligne 8<br>*<br>* colonne 2, ligne 17 - ligne 54 *<br>* revendications 1,2 *<br>---    | 1-11   | H01M6/52   |
| A  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 018, no. 004 (C-1149),<br>6 janvier 1994 (1994-01-06)<br>& JP 05 247554 A (TSUKISHIMA KIKAI CO<br>LTD), 24 septembre 1993 (1993-09-24)<br>* abrégé *       | 1,5  |  |
| D,A  | EP 0 620 607 A (INST NAT POLYTECH<br>GRENOBLE) 19 octobre 1994 (1994-10-19)<br>* colonne 1, ligne 37 - ligne 57 *<br>* colonne 2, ligne 36 - ligne 44 *<br>* revendication 1 *               | 1  |  |
| A  | DATABASE EPODOC 'en ligne!<br>EUROPEAN PATENT OFFICE, THE HAGUE, NL;<br>XP002195317<br>* abrégé *<br>& ES 2 134 725 A (R F PROCES SA ; TECNICAS<br>REUNIDAS S A) 1 octobre 1999 (1999-10-01) | 1  | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (Int.CL.7)<br><br>H01M<br>C22B |
| A  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 011, no. 143 (E-504),<br>9 mai 1987 (1987-05-09)<br>& JP 61 281467 A (KIRESUOTO GIKEN:KK),<br>11 décembre 1986 (1986-12-11)<br>* abrégé *                  | 1  |  |
| Date d'achèvement de la recherche  |  | Examineur  |  |
| 8 avril 2002   |  | Métais, S  |  |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS  |  |  |  |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |  | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>.....<br>& : membre de la même famille, document correspondant |  |



2827710

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0109791 FA 605704**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08-04-2002  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)  | Date de<br>publication   |
|---|---|------------------------|--|--|
| EP 0652603                                      | A | 10-05-1995             | DE 4337747 A1<br>EP 0652603 A1   | 11-05-1995<br>10-05-1995   |
| JP 05247554                                     | A | 24-09-1993             | AUCUN  |  |
| EP 0620607                                      | A | 19-10-1994             | FR 2704098 A1<br>DE 69404725 D1<br>DE 69404725 T2<br>DK 620607 T3<br>EP 0620607 A1 | 21-10-1994<br>11-09-1997<br>19-02-1998<br>23-02-1998<br>19-10-1994 |
| ES 2134725                                      | A | 01-10-1999             | ES 2134725 A1  | 01-10-1999   |
| JP 61281467                                     | A | 11-12-1986             | AUCUN  |  |

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82